



AUSLEGESCHRIFT

1 214 086

Nummer: 1 214 086
 Aktenzeichen: K 41839 IX a/57 d
 Anmeldetag: 7. Oktober 1960
 Auslegungstag: 7. April 1966

1

In neuerer Zeit sind Verfahren zur Herstellung von Druckformen für den Flach- und Offsetdruck bekanntgeworden, bei deren Herstellung lichtempfindliche Diazoverbindungen von höherem Molekulargewicht verwendet werden. Man bringt die in Frage stehenden Kopierschichten auf lithographische Schichtträger der verschiedensten Art auf, beispielsweise auf Metallfolien oder Platten, auf Papier u. a. Da die Lagerfähigkeit der so hergestellten Kopierschichten in manchen Fällen nicht sehr groß ist, werden zur Verbesserung der Lagerfähigkeit verschiedene Maßnahmen empfohlen. Beispielsweise werden den Kopierschichten Stoffe zugesetzt, welche die lichtempfindlichen Diazoverbindungen in einen schwerlöslichen Zustand überführen, oder man verwendet die Diazoverbindungen mit höherem Molekulargewicht zusammen mit anderen Diazoverbindungen, oder man führt die in Frage stehenden Diazoverbindungen in ihre Diazosulfonate oder Diazoaminoverbindungen über. Die zuletzt genannten Diazosulfonate und Diazoaminoverbindungen haben sich besonders dann als gut geeignet zur Herstellung der Kopierschichten erwiesen, wenn an die Lagerfähigkeit hohe Ansprüche gestellt werden, jedoch besitzen Kopierschichten, in denen Diazosulfonate oder Diazoaminoverbindungen als lichtempfindliche Substanzen enthalten sind oder die aus den vorgenannten lichtempfindlichen Substanzen bestehen, wesentlich geringere Lichtempfindlichkeit als Kopierschichten, welche mit den Diazoniumsalzen sensibilisiert sind, aus denen die Diazosulfonate oder Diazoaminoverbindungen hergestellt wurden. Auch ist das Annahmevermögen für fette Druckfarbe bei den Diazosulfonaten geringer als bei den Diazoniumsalzen.

Es ist auch bekannt, Kondensationsprodukte, welche durch Reaktion von Formaldehyd mit Diazoniumsalzen entstanden sind, als lichtempfindliche Diazoverbindungen für die Herstellung von Druckformen für den Flach- und Offsetdruck zu verwenden. Die Kondensationsprodukte wurden dabei in hochprozentiger Schwefelsäure hergestellt. Bei ihrer Verwendung auf Aluminiumfolien als Unterlagen erwies es sich als notwendig, Zwischenschichten aus Silikaten, Polyacrylsäure od. dgl. zu verwenden, um eine den praktischen Bedürfnissen genügende Druckauflage und Lagerfähigkeit zu erreichen. Bei Verwendung auf Papierunterlagen haben die bisher bekannten lichtempfindlichen Kondensationsprodukte nur zu ungenügend lagerfähigem Kopiermaterial geführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kopierschichten zur Herstellung von Druckformen

Kopierschichten für den Flach- und Offsetdruck

Anmelder:
 Kalle Aktiengesellschaft,
 Wiesbaden-Biebrich, Rheingastr. 190-196

Als Erfinder benannt:
 Dr. Wilhelm Neugebauer,
 August Rebenstock †, Wiesbaden-Biebrich

2

für den Flach- und Offsetdruck, welche ausgezeichnete Lagerfähigkeit und hohe Lichtempfindlichkeit mit einfacher Herstellungsweise vereinen. Es ist gefunden worden, daß man die Kopierschichten mit den vorstehend genannten verbesserten Eigenschaften erhält, wenn man die lichtempfindliche Schicht auf den lithographischen Schichtträgern aus Kondensationsprodukten bildet, welche durch Kondensation der Diazoniumsalze von p-Aminodiphenylaminen, beispielsweise Diphenylamin-4-diazoniumchlorid oder Diphenylamin-4-diazoniumbromid oder Diphenylamin-4-diazoniumphosphat, mit Formaldehyd in hochprozentiger Phosphorsäure erhalten werden. Unter den Begriff Phosphorsäure fallen auch Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure und Polyphosphorsäuren.

Unter hochkonzentrierter Phosphorsäure wird die handelsübliche 85%ige Phosphorsäure verstanden. Man ist jedoch bei der Herstellung der erfindungsgemäß für die Kopierschichten zu verwendenden Kondensationsprodukte nicht auf diese Säure allein angewiesen. Auch Phosphorsäuren von geringerer als der vorstehend genannten Konzentration, z. B. 60-bis 70%ige Phosphorsäure, oder von höherer Konzentration, z. B. Polyphosphorsäure, ist brauchbar. Entsprechendes gilt auch für die vorstehend erwähnte Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte verläuft um so schneller und vollständiger, je höher die Konzentration der als Kondensationsmittel verwendeten Phosphorsäure ist.

Bei der Kondensation kann das Mengenverhältnis von Diazoniumsalz zu Formaldehyd in ziemlich breiten Grenzen variiert werden. Als vorteilhaft hat sich

ein Molverhältnis von etwa 1:1 erwiesen, man erhält jedoch auch gut brauchbare Kondensationsprodukte, wenn auf 1 M 1 Diazoniumsalz 0,5 bis 2 Mol Formaldehyd zur Anwendung kommen. Auch das Mengenverhältnis von Diazoniumsalz zu Phosphorsäure ist weitgehend variabel. Aus praktischen Gründen wird eine hohe Konzentration des Diazoniumsalzes in der Phosphorsäure bevorzugt, so daß beispielsweise auf 100 Gewichtsteile Diazoniumsalz 200 Gewichtsteile Phosphorsäure kommen. Die Kondensation wird zweckmäßig in mäßiger Wärme, wie etwa 40° C, durchgeführt, doch kann auch bei niedrigen oder höheren Temperaturen gearbeitet werden unter entsprechender Änderung der Reaktionsdauer. Bei etwa 40° C ist die Reaktion im allgemeinen nach etwa 24 Stunden beendet.

Die entstandenen zähflüssigen Kondensationsprodukte sind gut lagerfähig und versandfähig. Um die erfindungsgemäßen Kopierschichten mit Hilfe der in hochkonzentrierter Phosphorsäure erhaltenen Kondensationsprodukte herzustellen, ist es nicht erforderlich, aus den rohen Kondensationsprodukten letztere in fester Form zu isolieren. Vielmehr können die Rohkondensate vorteilhaft unmittelbar zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kopierschichten gebraucht werden, wobei es nur erforderlich ist, sie zu verdünnen. Man versetzt daher die rohen Kondensationsprodukte vor der Bildung der lichtempfindlichen Schicht auf den lithographischen Schichtträgern mit Wasser oder mit organischen Lösungsmitteln, in denen die Kondensationsprodukte im allgemeinen gut löslich sind. Auch Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln sind zum Verdünnen der Rohkondensationsprodukte brauchbar. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln hat vielfach zur Folge, daß die Kopierschichten gleichmäßiger ausfallen und leichter auf den lithographischen Schichtträger aufgetragen werden können. Die optimale Konzentration der Beschichtungslösung hängt von der Oberflächenbeschaffenheit des lithographischen Schichtträgers und auch von der Art und Weise des Auftrags oder Antrags der Beschichtungslösung auf den Schichtträger ab. Im allgemeinen erhält man gute Kopierschichten, wenn die Konzentration der Beschichtungslösung zwischen 0,04 und 0,8% beträgt, berechnet als trocken in dem Rohkondensat enthaltene Diazoverbindung. Es kann insbesondere bei metallischen Schichtträgern vorteilhaft sein, die Säurekonzentration der Beschichtungslösung herabzusetzen, beispielsweise durch Zugabe von basischen Ionenaustauschern (Anionenaustauschern), deren Entfernung vor dem Auftragen der Lösung auf den Schichtträger angeraten ist.

Den erfindungsgemäßen Kopierschichten können die aus der Verwendung von lichtempfindlichen Diazoverbindungen für Reproduktionszwecke bekannten Hilfsstoffe, z. B. Antioxydationsmittel, kleine Mengen von Farbstoffen und/oder Filmbildern, wie Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, zugesetzt werden.

Die Herstellung von Druckformen aus den erfindungsgemäßen Kopierschichten erfolgt in üblicher Weise. Man belichtet die trockene Kopierschicht unter einer Vorlage und entwickelt die belichtete Schicht beispielsweise durch Überwischen mit Wasser, dem man vorteilhaft etwas Gummiarabikum zusetzt. Nach dem Einfärben mit fetter Farbe werden von diesen Druckformen hohe Auflagen gedruckt.

Beispiel 1

Um eine Aluminium-Flachdruckplatte herzustellen, beschichtet man eine durch Bürsten mechanisch aufgeraute Aluminiumfolie mit einer Lösung, die sich aus 0,125 Gewichtsteilen eines unten näher beschriebenen Rohkondensates aus Paraformaldehyd und Diphenylamin-4-diazoniumchlorid, 8 Gewichtsteilen Wasser, 60 Gewichtsteilen Glykolmonomethyläther und 40 Gewichtsteilen Dimethylformamid zusammensetzt. Die Beschichtung der gebürsteten Aluminiumfolie erfolgt in an sich bekannter Weise, z. B. unter Verwendung einer Plattenschleuder. Dann wird die beschichtete Aluminiumfolie getrocknet und noch 1 bis 2 Minuten bei 100° C erhitzt. Man belichtet die lichtempfindliche Schicht unter einer negativen Vorlage beispielsweise 10 bis 30 Sekunden mit einer 18-Ampere-Bogenlampe im Abstand von 70 cm.

Die belichtete Schicht wird mit einer 7%igen wäßrigen Lösung von Gummiarabikum unter Zuhilfenahme eines Tampons entwickelt und mit dem gleichen Tampon fette Farbe aufgebracht. Die Platte ist dann druckfertig. Bleibt die Platte vor dem Druck längere Zeit liegen, so ist es zweckmäßig, sie in an sich bekannter Weise zu gummieren. Die entwickelte Platte kann ferner in bekannter Weise durch Lack verstärkt werden. Es ist auch möglich, Entwicklung und Lackierung in einem Arbeitsgang mit Hilfe eines wäßrigen Emulsionslackes auszuführen. Derartige Emulsionslacke sind beispielsweise in der USA.-Patentschrift 2 754 279 beschrieben.

In noch unbelichtetem Zustand besitzt die vorsensibilisierte Aluminiumfolie gute Lagerfähigkeit. Nach dem Belichten und Entwickeln nimmt die Platte fette Farbe gut an.

Zur Herstellung der vorsensibilisierten Druckfolie kann man als Träger für die lichtempfindliche Schicht an Stelle der durch Bürsten aufgerauten Aluminiumfolie mit gleich gutem Ergebnis eine mit einer Böhmischschicht bedeckte Aluminiumfolie oder eine elektrolitisch behandelte Aluminiumfolie verwenden.

Das oben angeführte Rohkondensat aus Paraformaldehyd und Diphenylamin-4-diazoniumchlorid wird folgendermaßen hergestellt:

In 42 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure werden 3,3 Gewichtsteile Paraformaldehyd und 23 Gewichtsteile Diphenylamin-4-diazoniumchlorid bei Zimmertemperatur eingerührt. Es entsteht eine viskose Lösung. Man rührt das Reaktionsgemisch 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur weiter und erwärmt dann auf 40° C. Diese Temperatur behält man weitere 24 Stunden bei. Die Reaktion ist dann beendet. Bei der Reaktion kann die Phosphorsäure durch die gleiche Menge Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure ersetzt werden.

Das Kondensationsprodukt, eine homogene, dickflüssige Mischung, besitzt ausgezeichnete Lagerfähigkeit, die auch seinen Versand gestattet. Es läßt sich sowohl mit Wasser wie auch mit vielen organischen Lösungsmitteln, z. B. Methanol oder anderen aliphatischen Alkoholen, Dioxan, Glykolmonomethyläther, Dimethylformamid u. a., mischen. Dies ermöglicht einerseits eine dem zu beschichtenden Material angepaßte Zusammensetzung der Streichlösungen in bezug auf die Auswahl der Lösungsmittel, ferner auch eine Kombination der Kondensationsprodukte sowohl mit wasserlöslichen als auch solchen Zusätzen, die nicht in Wasser, wohl aber in organischen

Lösungsmitteln löslich sind. Das dickflüssige Reaktionsprodukt kann für viele Zwecke direkt ohne Isolierung der darin enthaltenen Diazoverbindungen verwendet werden, was sich in technischer Hinsicht als sehr vorteilhaft erweist.

Beispiel 2

Man arbeitet wie im Beispiel 1, verwendet aber zum Beschichten eine 0,1%ige wäßrige Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Kondensats, der außerdem 0,08% Polyacrylsäure von mittlerer Viskosität (intrinsic viscosity = 0,5) zugesetzt ist. Die vorsensibilisierte Druckfolie besitzt ausgezeichnete Lagerfähigkeit.

Beispiel 3

Zur Herstellung einer vorsensibilisierten Druckfolie arbeitet man wie im Beispiel 1. Dabei verwendet man ein Rohkondensat, das nach den Angaben im Beispiel 1 unter Einsatz der gleichen Gewichtsmenge Diphenylamin-4-diazoniumbromid oder Diphenylamin-4-diazoniumphosphot an Stelle von Diphenylamin-4-diazoniumchlorid hergestellt ist.

Beispiel 4

Um eine Papierdruckfolie herzustellen, beschichtet man eine Papierfolie, die beispielsweise nach der USA.-Patentschrift 2 778 735 hergestellt ist, mit einer wäßrigen Lösung, die sich aus 5,5 Gewichtsteilen des weiter unten näher beschriebenen Rohkondensats aus Paraformaldehyd und Diphenylamin-4-diazoniumchlorid sowie 100 Gewichtsteilen Wasser zusammensetzt. Man trocknet die beschichtete Papierfolie bei mäßiger Wärme. Das Material besitzt eine sehr gute Lagerfähigkeit und eine hohe Lichtempfindlichkeit. Die Überführung der vorsensibilisierten und unter einer Vorlage belichteten Papierfolie in die druckfertige Folie wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, vorgenommen.

Das oben angeführte Rohkondensat erhält man, in dem 108 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure 3,3 Gewichtsteile Paraformaldehyd und 23 Gewichtsteile Diphenylamin-4-diazoniumchlorid bei Zimmertemperatur eingerührt werden. Man rührt die viskose Lösung bei Zimmertemperatur $\frac{1}{2}$ Stunde weiter und erwärmt sie dann auf 40° C und hält die Mischung noch weitere 24 Stunden bei dieser Temperatur. Die entstandene Reaktionsmischung ist dickflüssig und besitzt ausgezeichnete Lagerfähigkeit. An Stelle von 23 Gewichtsteilen Diphenylamin-4-diazoniumchlorid kann man auch 30 Gewichtsteile Diphenylamin-4-diazoniumsulfat einsetzen.

An Stelle des oben beschriebenen Rohkondensationsproduktes verwendet man mit gleich gutem Ergebnis zur Herstellung der Kopierschicht ein Kondensationsprodukt, das folgendermaßen hergestellt ist:

In 33 Gewichtsteile Polyphosphorsäure (81%) werden 1,65 Gewichtsteile Paraformaldehyd und 14,7 Gewichtsteile Diphenylamin-4-diazoniumphosphat unter Rühren eingetragen. Man erwärmt dann auf 40° C und hält die Mischung noch weiter 24 Stunden bei dieser Temperatur. Das erhaltene Reaktionsgemisch ist außerordentlich zähflüssig und besitzt sehr gute Lagerfähigkeit bei normaler Raumtemperatur.

Die mit diesem Rohkondensat herzustellende Beschichtungslösung erhält dann folgende Zusammen-

setzung: 2,5 Gewichtsteile des Rohkondensats, 100 Gewichtsteile Wasser, 3,7 Gewichtsteile Schwefelsäure.

Beispiel 5

Um aus einer mechanisch aufgerauten Aluminiumfolie Kopiermaterial herzustellen, das zur Herstellung einer Flachdruckplatte geeignet ist, wird die zur Sensibilisierung der Aluminiumfolie benötigte Beschichtungslösung wie folgt hergestellt:

50 Gewichtsteile des im Beispiel 1 beschriebenen Kondensationsproduktes aus Paraformaldehyd und Diphenylamin-4-diazoniumchlorid werden mit 100 Gewichtsteilen Wasser verdünnt. In die Lösung werden 50 Gewichtsteile basisches Aluminiumacetat eingerührt. Man rührt das Gemisch noch $\frac{1}{4}$ Stunde weiter, filtriert vom Ungelösten ab und verdünnt das Filtrat mit der 20fachen Menge Wasser.

Diese nur Wasser als Lösungsmittel enthaltende Lösung wird mittels eines Tampons auf die aufgeraute Aluminiumfolie aufgetragen. Der Überschuß der Lösung wird mit einem frischen Tampon entfernt. Das beschichtete Material wird getrocknet, es besitzt hohe Lichtempfindlichkeit.

Nach dem Trocknen wird die vorsensibilisierte Platte unter einer negativen Vorlage belichtet. Das Entwickeln und Druckfertigmachen der Platte erfolgt, wie im Beispiel 1 beschrieben.

Gleichwertige Kopierschichten erhält man bei Verwendung von Zinkplatten an Stelle der oben genannten mechanisch aufgerauten Aluminiumfolien. Ebenso können oberflächlich verseifte Acetylcellulosefolien als Träger der Schicht herangezogen werden.

Beispiel 6

Eine nach den Angaben in der USA.-Patentschrift 2 778 735 hergestellte Papierfolie wird mit einer Lösung beschichtet, die 2,5 Gewichtsteile eines rohen Kondensationsproduktes, das aus 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumchlorid und Formaldehyd in Phosphorsäure gewonnen wurde, neben 3,7 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure in 100 Gewichtsteilen Wasser gelöst enthält.

Die bei mäßiger Temperatur getrocknete Folie stellt ein sehr gut lagerfähiges Kopiermaterial dar. Man belichtet die getrocknete Folie unter einer Vorlage und überwischt die belichtete Schicht mit Wasser. Man erhält eine Farbe gut annehmende Druckform, die eine hohe Zahl einwandfreier Drucke liefert.

Zur Herstellung des obengenannten Rohkondensates trägt man in 17 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure nacheinander 1,3 Gewichtsteile Paraformaldehyd und 10,4 Gewichtsteile 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumchlorid ein und erwärmt unter Rühren 35 Stunden auf 40° C. Das zähflüssige Rohkondensat ist lagerfähig und versandfähig.

Beispiel 7

Zur Herstellung einer vorsensibilisierten Aluminium-Flachdruckfolie sehr guter Lagerfähigkeit wird wie im Beispiel 1 verfahren. Man verwendet jedoch zur Sensibilisierung eine 0,1%ige Lösung des unten näher beschriebenen Rohkondensates in einem Gemisch von 55 Volumteilen Glykolmonomethyläther, 37 Volumteilen Dimethylformamid und 8 Volumteilen Wasser.

Das Rohkondensat wird wie folgt hergestellt: 1,58 Gewichtsteile Paraformaldehyd werden in 15,6 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure suspendiert, und in das Gemisch trägt man 15,5 Gewichtsteile 2-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumphosphat ein. Nach 40stündigem Rühren bei 40° C ist die Kondensation beendet.

Das erhaltene zähflüssige Rohkondensat ist gut lager- und versandfähig.

Beispiel 8

Arbeitsweise wie im Beispiel 7, nur findet zur Sensibilisierung des Trägers eine Lösung von 0,1 Gewichtsteilen des wie unten angegeben hergestellten Kondensates in einem Gemisch von 55 Volumteilen Glykolmonomethyläther, 37 Volumteilen Dimethylformamid und 8 Volumteilen Wasser Verwendung. 1 Gewichtsteil von 1 g entspricht hierbei und in den folgenden Beispielen 1 Volumteil von 1 ml.

Zur Herstellung des Kondensates trägt man in 6,6 Gewichtsteile 95%iger Phosphorsäure zuerst 0,75 Gewichtsteile Paraformaldehyd und anschließend 7,0 Gewichtsteile 3-Methyl-diphenylamin-4-diazoniumphosphat ein. Nach 24stündigem Erwärmen auf 40° C unter Rühren ist die Kondensation beendet, und das Produkt kann verwendet werden.

Beispiel 9

Zur Herstellung einer Flachdruckfolie beschichtet man einen mit Aluminium kaschierten Papierträger auf der Aluminiumseite mit einer Lösung, die 0,1 Gewichtsteil eines im folgenden näher beschriebenen Kondensates in einem Gemisch aus 55 Volumteilen Glykolmonomethyläther, 37 Volumteilen Dimethylformamid und 8 Volumteilen Wasser enthält. Die nach dem Trocknen (2 Minuten bei 100° C) unter einer Vorlage belichtete Folie wird in eine Druckmaschine eingespannt und kurz mit einem wasserfeuchten Wattetampon überwischen. Man läßt in der Maschine einlaufen und erhält eine hohe Zahl einwandfreier Drucke.

Zur Herstellung des Rohkondensates trägt man in 31,1 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure zuerst 3,3 Gewichtsteile Paraformaldehyd und anschließend 26,1 Gewichtsteile 4-Methoxy-diphenylamin-4'-diazoniumchlorid ein. Nach 40stündigem Rühren bei 40° C ist die Reaktion beendet, und das erhaltene Kondensat ist verwendungsfähig.

Beispiel 10

Man verfährt, wie im Beispiel 9 angegeben, jedoch wird zur Sensibilisierung das wie folgt hergestellte Rohkondensat verwendet: 5 Gewichtsteile 3-Äthoxy-diphenylamin-4-diazoniumchlorid (93%iges Produkt) werden in eine Suspension von 0,56 Gewichtsteilen Paraformaldehyd und 5,8 Gewichtsteilen 97%iger Phosphorsäure eingetragen. Nach 70stündiger Reaktion bei 40° C ist das Kondensat verwendbar.

Beispiel 11

Zur Herstellung einer leistungs- und lagerfähigen vorsensibilisierten Papierdruckfolie wird ein Papierträger, wie er z. B. in der USA.-Patentschrift 2 778 735 beschrieben ist, mit der Lösung von 2 Gewichtsteilen des unten beschriebenen Rohkondensates und 3,6 Gewichtsteilen 98%iger Schwefelsäure in 100 Volumteilen Wasser durch Tamponieren beschichtet.

Zur Herstellung des Rohkondensates kondensiert man ein Gemisch von 4,7 Gewichtsteilen 3-Methyl-diphenylamin-4'-diazoniumchlorid und 0,63 Gewichtsteilen Paraformaldehyd in 5,5 Gewichtsteilen 95%iger Phosphorsäure 24 Stunden bei 40° C.

Beispiel 12

Man verfährt wie im Beispiel 11, nur wird als Sensibilisator das wie folgt hergestellte Rohkondensat verwendet: In 14 Gewichtsteile 85%iger Phosphorsäure trägt man 1,39 Gewichtsteile Paraformaldehyd und anschließend 14 Gewichtsteile 2-Methoxy-diphenylamin-4'-diazoniumphosphat ein und kondensiert 26 Stunden bei 40° C.

Patentanspruch:

Kopierschichten für die Herstellung von Druckformen für den Flach- und Offsetdruck unter Verwendung von lichtempfindlichen Diazoverbindungen, welche durch Reaktion von Formaldehyd mit Diazoniumsalzen aus p-Aminodiphenylaminen entstanden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schichten enthaltenen Kondensationsprodukte in hochprozentiger Phosphorsäure kondensiert sind.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 838 548;
USA.-Patentschriften Nr. 2 826 501, 2 865 873.